

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-073001

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl. G02B 1/11

(21)Application number : 08-164528

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 25.06.1996

(72)Inventor : BARETSUTO RITSUPEI
ISHIKAWA HIROICHI

(30)Priority

Priority number : 07170925

Priority date : 06.07.1995

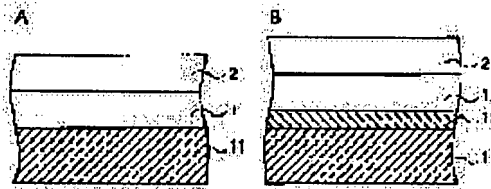
Priority country : JP

(54) ANTIREFLECTION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflection film having a simple structure, high electric conductivity and a high antireflection effect even in a wide frequency band.

SOLUTION: The top of a substrate 11 or the top of a hard coating layer 12 on the substrate 11 is coated with two adjacent layers. A 1st layer 1 closer to the substrate 11 is made of a light absorbing conductive material and a 2nd layer 2 is made of a material having a refractive index of ≤ 2.0 . When the refractive index and extinction coefft. of the 1st layer 1 at a wavelength λ_v on the shorter wavelength side are represented by n_v and k_v , respectively, and the refractive index and extinction coefft. of the layer 1 at a wavelength λ_r on the longer wavelength side are represented by n_r and k_r , respectively, the inequalities $n_v > n_r$ and $k_v < k_r$ are satisfied.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

04.10.2005

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-73001

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 2 B 1/11

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 2 B 1/10

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-164528

(22) 出願日 平成8年(1996)6月25日

(31) 優先権主張番号 特願平7-170925

(32) 優先日 平7(1995)7月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 バレット リッピー

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 石川 博一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

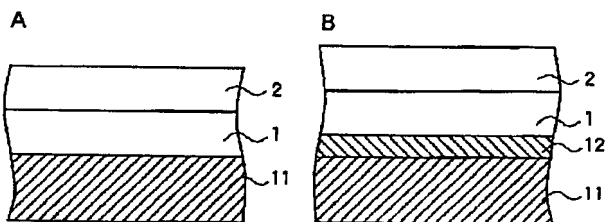
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 反射防止膜

(57) 【要約】

【課題】 簡単な構成で、導電性が高く、広い周波数帯域においても反射防止効果が高い反射防止膜を提供する。

【解決手段】 隣り合う2つの層を支持層11に、あるいは支持層11上のハードコート層12上に被着させたものであり、支持層11に近い方の第1の層1を光を吸収する導電性の材料から構成し、他の第2の層2を屈折率が2.0以下である材料から構成する。上記第1の層1の短波長側の波長 λ_v における屈折率を n_v 、消衰係数を k_v とし、長波長側の波長 λ_r における屈折率を n_r 、消衰係数を k_r とすると、 n_v は n_r より大きくかつ k_v は k_r より小さい($n_v > n_r$ かつ $k_v < k_r$)ものとする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持層に被着される反射防止膜において、

上記支持層に近い方から第 1 の層と第 2 の層の 2 つの隣り合う層から構成され、上記第 1 の層は光を吸収する導電性の材料から成り、上記第 2 の層は屈折率が 2.0 以下である材料から成るとともに、

任意に選出した 2 つの波長の短波長側を波長 λ_s 、長波長側を波長 λ_l とし、

上記第 1 の層の波長 λ_s における屈折率を n_s 、消衰係数を k_s とし、上記波長 λ_l における屈折率を屈折率 n_l 、消衰係数を k_l とするとき、

n_s は n_l より大きくかつ k_s は k_l より小さいことを特徴とする反射防止膜。

【請求項 2】 上記第 1 の層は、プラスチック性の支持層に被着されることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜。

【請求項 3】 上記第 1 の層は、プラスチック性の支持層上に被着されたハードコート層上に被着されることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜。

【請求項 4】 上記第 1 の層は、酸素分圧が 50% 以下の酸素存在下で生成された層であることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜。

【請求項 5】 上記第 1 の層は、導電性酸化物が添加された金属から成ることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜。

【請求項 6】 上記第 1 の層は、チタンの窒化物から成ることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜。

【請求項 7】 上記第 1 の層は、不純物としてタングステンが混合されたチタンの窒化物から成ることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜。

【請求項 8】 上記第 1 の層は、ジルコニウムの酸窒化物から成ることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜。

【請求項 9】 上記第 2 の層は、二酸化硅素から成ることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜。

【請求項 10】 上記第 1 の層の n_s は $(n_l + 0.4)$ よりも大きく、かつ k_s は $(k_l + 0.4)$ よりも大きいことを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、支持層に被着され、反射防止特性を有すると共に、電磁波のめりや静電気の帯電等を防止する光学膜としての反射防止膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、反射防止膜は、例えば空気とガラスとの光学的境界面における屈折率を減少させることが好ましかったり、また、その必要がある光学や電気光学の分野で広く使われている。これらの応用分野として

は、カメラのレンズ、コピー機械のプラテン（原稿台）、機器用のカバーガラス、陰極線管いわゆる CRT (cathode-ray tube) 用パネル、その他の表示装置等がある。

【0003】各種の応用分野で使われる光学的な薄膜コーティングには、マグネシウムフッ化物から成る膜等の単一層コーティングや、1つの波長領域における屈折率を最小にする 2 層のコーティングや、比較的広い波長領域例えば可視光領域の範囲にわたって低い屈折率を生じる多層の広帯域コーティング等がある。ここで、上記 2 層のコーティングについて説明する。

【0004】先ず、米国特許第 4422721 号に開示された 2 層膜で構成される反射防止膜（以下、反射防止膜 A）は、少なくとも 1 つの低屈折率の材料から成る層例えばマグネシウムフッ化物から成る層と、薄い透明な高屈折率で導電性を有する材料から成る層、例えばインディウム錫酸化物 (ITO: indium tin oxide)、カドミウム錫酸塩、あるいは錫アンチモン酸化物から成る層とから構成され、光学基材の表面から順に低屈折率の材料から成る層、薄い透明な高屈折率で導電性を有する材料から成る層が被着されて成るものである。また、上記導電性材料から成る層は、1.0 nm から 30.0 nm の光学厚さを有しており、また、上記低屈折率材料から成る層は、上記導電性材料から成る層が劣化しないように、導電性材料から成る層の厚さに応じた厚さを有する。

【0005】上記反射防止膜 A は、一方が低い屈折率でもう一方が高い屈折率である 2 層膜にて、電氣的に直接接続でき CRT やコピー機械等に最適な導電性のある反射防止膜を提供する。

【0006】また、米国特許第 4732454 号に開示された 2 層膜で構成される反射防止膜（以下、反射防止膜 B）は、透明なプラスチックから成る基板と、堅くかつ引っかかり傷に耐性であって上記基板に被着される第 1 の層と、上記第 1 の層に密着するとともに酸素原子存在下及び 150℃ 以下における高周波放電によるスパッタ法あるいは真空蒸着法で構成される導電性材料から成る第 2 の層と、上記第 2 の層に密着するとともに上記第 2 の層の屈折率より低い屈折率を有する第 3 の層とから成り、上記第 2 の層は ITO を含むものである。

【0007】上記反射防止膜 B は、光を伝搬できるとともに、プラスチックの保護層に被着させて CRT のフィルタからの電磁波のフィルタとして最適な反射防止膜を提供する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記反射防止膜 A は、導電性が低いこと及び広い周波数帯域にわたり低い反射防止率が問題となり、この点の改善が望まれている。

【0009】また、前記反射防止膜 B においても、上記

反射防止膜と同様に、広い周波数帯域にわたり低い反射防止率が問題となり、この点の改善が望まれている。

【0010】ここで、導電性が低いと、例えば反射防止膜をCRT用パネル上に装着した場合には静電気の防止やCRTパネルからの電磁波の出力防止に対する効力が少ない。

【0011】そこで、本発明は、上述した実情に鑑みてなされたものであり、導電性が高く、広い周波数帯域においても反射防止率が高い反射防止膜を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の反射防止膜は、隣り合う2つの層を例えば可撓性のある支持層やガラス性の支持層等に被着させたものであり、支持層に近い方の第1の層を光を吸収する導電性の材料から構成し、他の第2の層を屈折率が2.0以下である材料から構成したものであるとともに、上記第1の層の短波長側の波長 λ_s における屈折率を n_s 、消衰係数を k_s とし、長波長側の波長 λ_l における屈折率を n_l 、消衰係数を k_l とすると、 n_s は n_l より大きくかつ k_s は k_l より小さい、すなわち、 $n_s > n_l$ かつ $k_s < k_l$ の式を満たすことで上述の課題を解決するものである。

【0013】また、上記第1の層を、酸素分圧50%以下の酸素存在下で生成させると、酸化物の発生を低減することができ、導電性の劣化を低減することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の反射防止膜の実施の形態を図面を参照しながら説明する。

【0015】上記反射防止膜は、光学基材表面に直接被着して当該光学基材表面からの反射光量を低減するとともに、上記光学基材表面上で導電性を有するものである。また、例えばポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate: PET) で構成される可撓性を有する支持層に被着させて反射防止フィルムシートとし、この反射防止フィルムを陰極線管いわゆるCRT (cathode-ray tube) を用いた表示装置の画面表面 (ガラス面等) に貼り付ける、あるいは直接上記表示装置のCRTの製造時等に画面表面に被着形成して、上記画面表面からの眩しい反射光を抑えたり、電磁波の放出や静電気を最小に抑えるものである。また、2つの薄膜層で済むため、材料の量が少なく済み、低価格で供給することが可能になる。

【0016】また、本発明は2つの特徴を有しており、屈折率 n 及び吸光係数または消衰係数 k である光を吸収する材料を用いて反射防止特性を有していることと、これにより波長領域における光学特性が広がり、従来の多層膜と比較してより少ない層の膜構成で広い波長領域の反射防止膜の実現が可能となることが挙げられる。

【0017】ここで、図1の(A)に示すように、例えば上記可撓性を有する支持層を支持層11とし、上記反

射防止膜を構成する層で上記支持層11より近い方から第1の層1、第2の層2とする。また、図1の(B)に示すように、支持層11上に硬質被覆いわゆるハードコート層12を形成し、このハードコート層12上に第1の層1、第2の層2を形成するようにしてもよい。

【0018】上記第1の層1を選択する条件として、安価であること、光学基材表面に対して密着性が高いこと、耐久性が高いこと、ストレスが低いこと、最適な屈折率 n や消衰係数 k といった光学特性が得られるように調整可能であることが挙げられる。また、上記第2の層2を選択する条件として、安価であること、屈折率が低いこと、ストレスが低いこと、硬いこと、耐久性が高いことが挙げられる。

【0019】そこで、本実施形態の原理として、最適な光学特性について、アドミッタンスダイアグラム (admittance diagram) の原理を用いて説明する。

【0020】光学アドミッタンスは、一般に複素数で与えられる。単位を工夫することによって、実部は、光を通過させる空間あるいは物質の屈折率 n と数値的に等しく、虚部は、上記空間あるいは物質の消衰係数と数値的に等しくなる。

【0021】また、各アドミッタンスを表す点は、後述するアドミッタンスダイアグラムに従い、用いる物質に特徴的であるとともに光を通過させる際の物質の厚さに依存する。

【0022】例えば、後述するガラス基板上の TiN 、及び SiO_2 のアドミッタンスダイアグラムを図2に示す。なお、波長 $\lambda = 450\text{nm}$ のときの屈折率を n_s 、消衰係数を k_s とし、波長 $\lambda = 650\text{nm}$ のときの屈折率を n_l 、消衰係数を k_l とし、アドミッタンスの軌跡は、実軸上のガラス基板の点(1.52, 0)を通過し、膜厚の増加に伴い、それぞれ $(n_s, -k_s)$ 、 $(n_l, -k_l)$ の点へ収束する。

【0023】上記 TiN において、波長 $\lambda = 450\text{nm}$ の場合、点 $(-n_s, k_s)$ と点 $(n_s, -k_s)$ と上記所定の点(1.52, 0)とを通過する略円弧状の曲線21が上記アドミッタンスダイアグラムである。また、同様に波長 $\lambda = 650\text{nm}$ の場合、点 $(-n_l, k_l)$ と点 $(n_l, -k_l)$ と上記所定の点(1.52, 0)とを通過する略円弧状の曲線22が上記アドミッタンスダイアグラムである。

【0024】また、 SiO_2 のアドミッタンスダイアグラムは、曲線23として得られる。この曲線23は、 $((1.46^2 + 1) / 2, 0) = (1.56, 0)$ を中心とする半径0.56の円である。

【0025】通常、2層膜を形成する場合のアドミッタンスの軌跡は、曲線21、22、23を組み合わせで作成することができる。

【0026】ここで、前述の第1の層に二酸化チタン(TiO_2)膜を用い、第2の層に SiO_2 膜を用いた

Vコートと呼ばれる2層膜 ($\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$) である反射防止膜のアドミッタンスダイアグラムを図3に示す。なお、 TiO_2 は屈折率が高く、 SiO_2 は TiO_2 と比較して屈折率が低く、より膜に厚みがある。

【0027】この図3は、上記2層膜 ($\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$) の反射防止膜のアドミッタンスダイアグラムとして、外側から順に入射する可視光の波長 λ が 450 nm、550 nm、650 nm のときをそれぞれ示している。すなわち、例えば波長 $\lambda = 450 \text{ nm}$ のとき、 $n = 1.52$ 付近から始まり、1時の方向にある点 a までは光が TiO_2 を通過する際のアドミッタンスの軌跡を示し、点 a から 10時の方向にある点 a' までの略円弧状の軌跡については SiO_2 を通過する際のアドミッタンスの軌跡を示している。また、波長 $\lambda = 550 \text{ nm}$ の場合は、同様に出発から点 b までは TiO_2 を、点 b から点 b' までは SiO_2 を通過する際のアドミッタンスの軌跡であり、さらに、波長 $\lambda = 650 \text{ nm}$ の場合は、出発から点 c までは TiO_2 を、点 c から点 c' までは SiO_2 を通過する際のアドミッタンスの軌跡を示している。

【0028】上記 ($\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$) 反射防止膜のアドミッタンスダイアグラムによれば、第1の膜と第2の膜とを通過する際のアドミッタンスの軌跡の移動距離が入射する光の波長 λ に応じて異なるため、各軌跡の終点である点 a'、点 b'、点 c' の n 座標が一定でないことがわかる。このことは、入射させる光の波長が変化すると、 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 膜の光学的な膜厚 QWOT (Quarter wave of optical thickness : $\lambda/4$ を単位として表した光学的な厚さ) は変化すると言える。すなわち、450 nm から 650 nm までの可視領域の波長を有する光を入射すると、波長に応じて反射光が存在するとともに、その光量が変化すると予測される。

【0029】この点においても、従来の2層膜で形成される反射防止膜では、広い範囲の波長の光の反射を防止することが困難であり、改善が望まれる。

【0030】ここで、本発明の実施の形態として、前述の第1の層が ITO (インディウム錫酸化物: indium tin oxide) と金 (Au) とから構成され、第2の膜が SiO_2 から構成される例を挙げ、この ($\text{ITO}/\text{Au} - \text{SiO}_2$) 反射防止膜のアドミッタンスダイアグラムを図4に示す。ここで第1の層は、ITOの屈折率 n_{11} の割合が 60%、金 (Au) の屈折率 n_{12} の割合が 40% となるように、すなわち第1層の屈折率 $n_1 = 0.6n_{11} + 0.4n_{12}$ となるように構成され、この第1の層は例えば 12.8 nm の厚みを有し、また、上記第2の層は例えば 77.8 nm の厚みを有している。

【0031】ここで、上記アドミッタンスダイアグラムを求める方法について説明する。まず、多層膜において、各層の効果は以下の (1) 式で表される。

【0032】

【数1】

$$\begin{pmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta)/y \\ iy \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \cdots (1)$$

但し
 $\delta = 2\pi N d \cos \theta / \lambda$

【0033】この (1) 式において、 δ を表す式 ($\delta = 2\pi N d \cos \theta / \lambda$) 中の N は各層の複素屈折率であり、この N は、各層の屈折率を n 、消衰係数を k とするとき、 $N = n - ik$ と表される (i は虚数単位、 $i^2 = -1$)。すなわち、光学アドミッタンス y に相当する値である。また、 θ は入射角であり、例えば垂直入射の場合 $\theta = 0$ となる。また、 d は膜厚を表す。

【0034】ここで、(1) 式を用いて多層膜全体の合成アドミッタンスを得るために、以下の (2) 式で示される計算がなされる。

【0035】

【数2】

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \left(\prod_{h=1}^q \begin{pmatrix} \cos \delta_h & (i \sin \delta_h)/y_h \\ iy_h \sin \delta_h & \cos \delta_h \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ y_m \end{pmatrix} \cdots (2)$$

但し y_m は基板のアドミッタンス

【0036】(2) 式において、 y_m は基板のアドミッタンスである。また、合成光学アドミッタンス、または合成アドミッタンス Y は、 $Y = C/B$ で求められる。

【0037】再び、上記2層膜 ($\text{ITO}/\text{Au} - \text{SiO}_2$) の反射防止膜に戻って、上記第1の層を形成する ITO/Au 層は、金色を有する金属層であるとともに導電性酸化物が添加された金属であり、入射する光の波長 λ に応じて異なる吸光度を示し、図4に示すように、波長 $\lambda = 450 \text{ nm}$ のときは点 d まで、波長 $\lambda = 550 \text{ nm}$ のときは点 e まで、波長 $\lambda = 650 \text{ nm}$ のときは点 f までそれぞれアドミッタンスは異なる軌跡を描く。なお、点 d、点 e、点 f はそれぞれ異なる位置に存在するとともに、第1の層に用いる物質、第1の層の厚さ等の第1の層の物性や第1の層に入射する光の波長に応じて変化する点である。

【0038】また、点 d、点 e、点 f の各点から点 g までは、 SiO_2 層のアドミッタンスの軌跡を示す。なお、点 g は (1, 0) であり、このことから、上記 ($\text{ITO}/\text{Au} - \text{SiO}_2$) 反射防止膜は、少なくとも可視光領域の範囲のどの波長を有する光が入射されても、屈折率が 1 すなわち反射を完全に防止していることがわかる。

【0039】このように、第1の層を光を吸収する層として、この第1の層の物性を第2の層のアドミッタンスダイアグラムに基づいて決定することで、第1の層と第2の層の2層のみで形成され、可視光領域の光の反射をほぼ完全に防止する反射防止膜が実現される。

【0040】また、このときの第1の層を形成する材料の条件としては、図2に示したようなアドミッタンスダ

イアグラムを描くことの可能なもの、すなわち選出された2つの波長で短波長側を波長 λ_1 、長波長側を波長 λ_2 とすると、上記第1の層において、波長 λ_1 での屈折率を n_1 、消衰係数を k_1 とし、波長 λ_2 での屈折率を n_2 、消衰係数を k_2 とすると、波長 λ と屈折率 n との関係は、例えば図5のAに示すように傾きが負の直線に、また、波長 λ と消衰係数 k との関係は、例えば図5のBに示すように傾きが正の直線になる。すなわち、以下の(3)式を満たす。

【0041】

*10 【表1】

| | | 屈折率 [n] | 消光係数 [k] |
|------|-------|------------|-----------|
| Au | 450nm | $n_v=1.4$ | $k_v=1.9$ |
| | 650nm | $n_r=0.15$ | $k_r=3.2$ |
| Cu | 450nm | $n_v=1.2$ | $k_v=2.4$ |
| | 650nm | $n_r=0.21$ | $k_r=3.7$ |
| TiNx | 450nm | $n_v=2.4$ | $k_v=1.2$ |
| | 650nm | $n_r=1.7$ | $k_r=1.8$ |

【0044】また、上記第1の層は、チタンの窒化物(TiN_x)、ジルコニウムの窒化物(ZrN_x)、チタンの窒化物とジルコニウムの窒化物との混合物の少なくとも1つで構成されることが挙げられる。ここで、 $x > 0$ である。

【0045】また、第1の層は、チタンの酸窒化物(TiN_xO_y)、ジルコニウムの酸窒化物(ZrN_xO_y)、チタンの酸窒化物及びジルコニウムの酸窒化物の混合物の少なくとも1つから構成されてよい。これらの x 、 y は、 $x > 0$ 、 $y > 0$ である。

【0046】次に、本発明の他の実施の形態の反射防止膜として、上記第1の層には不純物としてタングステン(W)を導入した窒化チタン($TiN_x(W)$)膜を用い、第2の層には SiO_2 膜を用いて成る2層膜($TiN_x(W)-SiO_2$)の反射防止膜について、図面を参照しながら説明する。第1の層の x は、 $0 < x \leq 1$ の範囲内とすることが好ましい。この2層膜($TiN_x(W)-SiO_2$)から成る反射防止膜のアドミッタンスダイアグラムを図6～図9に示す。なお、第1の層($TiN_x(W)$)は、スパッタリングにより形成する際のフローガス中のアルゴン(Ar)と窒素(N_2)の各分圧をそれぞれ87%、13%(この条件は、装置による。)とし、ターゲットとなるチタン(Ti)上にタングステン(W)を貼り付けてスパッタリングすることで、Tiに対するWの割合が0.6原子%となるようにしている。

【0047】これらの図6～図8は、入射する可視光の波長 λ が互いに異なる場合を示し、図6は $\lambda=405$ nm、図7は $\lambda=546$ nm、図8は $\lambda=633$ nmのときのアドミッタンスダイアグラムをそれぞれ示している。この2層膜($TiN_x(W)-SiO_2$)から成る反射防止膜は、屈折率 $n_0=1.52$ 、消衰係数 $k_0=0$ の

* $n_v > n_r$ かつ $k_v < k_r$... (3)

なお、波長 λ と屈折率 n との関係及び波長 λ と消衰係数 k との関係は、上記図5のA、Bに示すような直線関係である必要はなく、上記(3)式を満たしていればよい。

【0042】また、(3)式を満たす他の材料としては、金(Au)、銅(Cu)、チタンの窒化物(TiN_x)が挙げられる。ここで、 $x > 0$ である。

【0043】

ガラス基板上に、上記第1の層($TiN_x(W)$)が9.93nmの厚みで、また上記第2の層(SiO_2)が82.81nmの厚みで順次被着形成されている。図6の $\lambda=405$ nmのときには、第1の層の屈折率 $n_1=2.5$ 、消衰係数 $k_1=0.73$ であり、図7の $\lambda=546$ nmのときには、第1の層の屈折率 $n_1=1.58$ 、消衰係数 $k_1=1.49$ であり、図8の $\lambda=633$ nmのときには、第1の層の屈折率 $n_1=1.16$ 、消衰係数 $k_1=1.74$ である。また、第2の層については、いずれの波長のときも屈折率 $n_2=1.45$ 、消衰係数 $k_2=0$ である。これらの図6～図8において、それぞれ点aから点bまでの曲線は、光が上記第1の層($TiN_x(W)$)を通過する際のアドミッタンスの軌跡を示し、同様に点bから点cまでの曲線が上記第2の層(SiO_2)のアドミッタンスの軌跡を示している。

【0048】これらの図6～図8において、入射光波長 $\lambda=405$ nmの図6では、反射率Rが0.48%、 $\lambda=546$ nmの図7ではR=0.015%、 $\lambda=633$ nmの図8ではR=0.014%となっている。すなわち、可視光領域の範囲のどの波長を有する光が入射されても、反射率Rが低く抑えられている。

【0049】この実施の形態においても、第1の層を光を吸収する層として、この第1の層の物性を第2の層のアドミッタンスダイアグラムに基づいて決定することで、第1の層と第2の層の2層のみで形成され、可視光領域の光の反射をほぼ完全に防止する反射防止膜が実現される。

【0050】次に、本発明のさらに他の実施の形態として、上記第1の層にはジルコニウムの酸窒化物(ZrN_xO_y)膜を用い、第2の層には SiO_2 膜を用いて成る2層膜($ZrN_xO_y-SiO_2$)の反射防止膜について、図9及び図10のアドミッタンスダイアグラムを参

照しながら説明する。なお、第1の層 (ZrN_xO_y) の x, y は、 $0 < x \leq 1, 0 < y \leq 2$ であって、次に例示したような光学特性を示す材料を用いている。

【0051】図9は、入射光の波長 $\lambda = 405 \text{ nm}$ 、図10は $\lambda = 633 \text{ nm}$ のときのアドミッタンスダイアグラムをそれぞれ示している。この実施の形態においては、屈折率 $n_0 = 1.52$ 、消衰係数 $k_0 = 0$ のガラス基板上に、上記第1の層 (ZrN_xO_y) が 9.59 nm の厚みで、また上記第2の層 (SiO_2) が 90.37 nm の厚みで順次被着形成されている。図9の $\lambda = 405 \text{ nm}$ のときには、第1の層の屈折率 $n_1 = 2.4$ 、消衰係数 $k_1 = 0.4$ であり、図10の $\lambda = 633 \text{ nm}$ のときには、第1の層の屈折率 $n_1 = 1.72$ 、消衰係数 $k_1 = 1.75$ である。また、第2の層については、いずれの波長のときも屈折率 $n_2 = 1.45$ 、消衰係数 $k_2 = 0$ である。これらの図9、図10において、それぞれ点aから点bまでの曲線は、光が上記第1の層 (ZrN_xO_y) を通過する際のアドミッタンスの軌跡を示し、同様に点bから点cまでの曲線が上記第2の層 (SiO_2) のアドミッタンスの軌跡を示している。

【0052】これらの図9、図10において、入射光波長 $\lambda = 405 \text{ nm}$ の図9では、反射率 R が 0.39% 、 $\lambda = 633 \text{ nm}$ の図10では $R = 0.081\%$ となっている。すなわち、可視光領域の範囲のどの波長を有する光が入射されても、反射率 R が低く抑えられている。

【0053】次に、上記第1の層にチタンの窒化物 (TiN_x) を用い、第2の層に二酸化シリコン (SiO_2) を用いた2層の ($TiN_x - SiO_2$) 反射防止膜の例について説明する。

【0054】 TiN_x は、上記表1に示したように、 405 nm の光に対する屈折率 n_1 は 2.4 、消衰係数 k_1 *

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_2 & i \sin \delta_2 / y_2 \\ i y_2 \sin \delta_2 & \cos \delta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \delta_1 & i \sin \delta_1 / y_1 \\ i y_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ y_m \end{pmatrix} \quad \dots (6)$$

【0060】(6)式において、 $\delta = 2\pi N d \cos \theta / \lambda$ であり、今回の計算では $\theta = 0$ としている。また、第2の層の複素屈折率 N_2 は、 $n_2 = 1.45$ であり、これは y_2 に相当する。また、第1の層の複素屈折率 N_1 は、 $n_1 - i k_1$ で表され、これは y_1 に相当する。また、 y_m は基板の光学アドミッタンスであり、例えばガラス基板の場合 1.52 である。

【0061】ここで、(6)式において、短波長側の入射波長 λ において反射率が0となる膜厚を誘導する。上記第1、第2の各層の膜厚は、それぞれ d_1, d_2 と定義される。

【0062】反射率が0となる条件は、(7)式で示される。

【0063】

$$Y(d_1, d_2) = C_2 / B_2 = 1 \quad \dots (7)$$

この(7)式中で、 d_1 が上記第1の層の膜厚、 d_2 が上記第2の層の膜厚であり、 C_2, B_2 は、 $C = C_2, 50$

*、は 1.2 であり、 650 nm の光に対する屈折率 n_1 は 1.7 、消衰係数 k_1 は 1.8 であり、図2に示したようなアドミッタンスダイアグラムを示すものである。

【0055】また、 TiN_x は、一般にチタンの酸化物が混在すると導電性が下がるとともに、工業的に TiN_x を形成するために完全に酸素を抜いた安定した系を作ることが困難であるため、本実施形態で用いる TiN_x は、酸素分圧が 50% 以下の酸素存在下で形成させたものを用いている。

【0056】また、このような2層の ($TiN_x - SiO_2$) 反射防止膜の波長 (nm) と反射率 (%) との関係は計算値で求めた結果を図11に示し、また波長 (nm) と透過率 (%) との関係は計算値で求めた結果を図12に示す。この場合の反射率や透過率を求めるための計算式としては種々の式が知られているが、原理的には、波長 λ に対する反射率 R は次の(4)式に基づいて求めることができ、波長 λ に対する透過率 T は次の(5)式に基づいて求めることができる。

【0057】

【数3】

$$R = \left(\frac{y_0 B - C}{y_0 B + C} \right) \left(\frac{y_0 B - C}{y_0 B + C} \right)^* \quad \dots (4)$$

$$T = \frac{4 y_0 \operatorname{Re}(y_m)}{(y_0 B + C)(y_0 B + C)^*} \quad \dots (5)$$

【0058】これらの(4)式、(5)式中で、 B, C は、上記(2)式により求めることができ、例えば2層膜の場合には、次の(6)式により求められる。

【0059】

【数4】

$B = B_2$ を(6)式に代入して求められる値である。上記(6)式中の第1の層の δ_1 及び第2の層の δ_2 は、以下の(8)式及び(9)式にて表される。

【0064】

$$\delta_1 = 2\pi y_1 d_1 / \lambda \quad \dots (8)$$

$$\delta_2 = 2\pi y_2 d_2 / \lambda \quad \dots (9)$$

図11、図12の例では、上記図1のBに示したような構造を想定しており、例えば、支持層11としての厚さ $188 \mu\text{m}$ のPET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム上に、ハードコート層12となるアクリル系樹脂を厚さ $6 \mu\text{m}$ 程度コーティングし、その上に第1の層1となる TiN_x 層を 10 nm の厚みに被着形成し、その上に第2の層2となる SiO_2 を 80 nm の厚みに被着形成している。

【0065】図11において、製造時の上記 TiN_x 及び SiO_2 層の厚さのばらつきを考慮して、上記厚さに対して 1σ すなわち 2% の範囲のガウス分布に従う厚さの

100個のサンプルについて、波長 λ (nm) に対する反射率 R (%) の計算を行い、上限値、下限値及び平均値を求めたものが、上限値カーブ31、平均値カーブ32、下限値カーブ33である。すなわち、製造時に TiN_x 層の厚さが2%程度ばらついていても、反射防止膜の光学特性は図11の上限値カーブ31と下限値カーブ33との間の範囲内に収まる、という設計マージンを表している。なお、平均値カーブ32については、上記ハードコート層の厚さに応じた光の多重干渉による凹凸が表れている。

【0066】図12においても、図11と同様に上記 TiN_x 層の厚さに応じて透過率は異なる値をとるため、100サンプルについての1 σ の範囲のガウス分布における上限値カーブ41、平均値カーブ42、下限値カーブ43を示している。

【0067】図11及び図12によれば、($TiN_x - SiO_2$) 反射防止膜は、極端に低い反射率や極端に平坦な(波長-透過率)カーブが要求されないCRTの反射防止膜として適用するのに充分であり、CRTの反射防止膜が2層の膜で実現可能であることが示される。

【0068】ここで、($TiN_x - SiO_2$) 反射防止膜における波長(nm)と反射率(%)との関係を実測値で求めた結果を図13に示す。

【0069】図13によれば、図11に示した上記計算値と同様のカーブが得られているため、($TiN_x - SiO_2$) 反射防止膜は好ましい実施形態であることがわかる。また、この TiN_x 層の抵抗値(シート抵抗値)を求めると237オーム/スクエアであり、この値はCRTの前面から出る虞のある電磁波や静電気を抑える典型的な抵抗値である1000オーム/スクエアの略1/4であるため、より改善された反射防止膜となることがわかる。

【0070】ここで、上記(3)式に示した関係において、上記反射防止膜の実用化の範囲を検討する。この検討のために、以下の(10)式及び(11)式に示すような関係を用いる。

【0071】

$$n_v > n_r + D \quad \dots (10)$$

$$k_r > k_v + D \quad \dots (11)$$

これらの(10)式、(11)式中の“D”は、 n_v 及び n_r 、あるいは k_v 及び k_r の隔たりを示す値であり、このDと実際得られた反射率との関係を図14に示す。この図14は、上述した短波長側の波長 λ_v での屈折率 n_v 、消衰係数 k_v に対して、長波長側の波長 λ_r での屈折率 n_r を $n_v - D$ とし、消衰係数 k_r を $k_v + D$ とすると、これらの n_v 、 k_v 、Dをいくつか選んで反射率を求め、同じDの値について平均をとったものである。

【0072】具体的には、 $\lambda_v = 450$ nm、 $\lambda_r = 650$ nmとし、波長 λ_v での屈折率 n_v として0.7、50

1.5、2.5を、消衰係数 k_v として1.0、4.0をそれぞれ設定し、これらの短波長側の各屈折率 n_v 、消衰係数 k_v に対して、Dを0.2としたときには、長波長側での屈折率 n_r は、 $n_v - 0.2$ よりそれぞれ0.5、1.3、2.2とされ、消衰係数 k_r は、 $k_v + 0.2$ よりそれぞれ1.2、4.2とされる。これらの組み合わせの6組についてそれぞれ反射率を求め、平均をとることにより、D=0.2のときの平均反射率0.28を得る。同様にして、D=0.4としたときの平均反射率0.19、D=0.6としたときの平均反射率0.13を求め、Dと反射率との関係をプロットしたものが図14である。

【0073】図14によれば、上記反射率を抑える効果が0.2以下である場合が上記反射防止膜の実用化の範囲とすると、Dが0.4より大きい、すなわち、以下の(12)式及び(13)式を満たすような屈折率 n と消衰係数 k とを有するもので上記反射防止膜の第1の層を構成することが、本発明の効果をより顕著に得ることがわかる。すなわち、

$$n_v > n_r + 0.4 \quad \dots (12)$$

$$k_r > k_v + 0.4 \quad \dots (13)$$

の条件を満足するように短波長側の屈折率 n_v 、消衰係数 k_v 及び長波長側での屈折率 n_r 、消衰係数 k_r を設定して2層膜を設計すればよい。

【0074】以上のように構成することで、上記反射防止膜によれば、2層膜という簡単な構成で、導電性が高く、可視光の広い周波数帯域においても反射防止率が高い反射防止膜を提供することができるため、装着する光学基材、例えば、CRTの表面の静電気の防止や電磁波出力防止に対する効力が向上する。

【0075】次に、上記図6～図8と共に説明したような2層膜、すなわち、第1の層に不純物としてタングステン(W)を導入した窒化チタン($TiN_x(W)$)膜を用い、第2の層には SiO_2 膜を用いて成る2層膜($TiN_x(W) - SiO_2$)の反射防止膜の光学的特性について、図15～図17を参照しながら説明する。この例では、PET(ポリエチレンテレフタレート)層上にアクリル系樹脂のハードコート層を介して上記2層膜を被着形成したものをを用いている。PET層の光学的特性としては、波長 λ が400 nm、430 nm、550 nm、650 nm、700 nm、750 nmのときの屈折率 n がそれぞれ1.50、1.48、1.46、1.47、1.48、1.50で、消衰係数 k はいずれの波長でも0となっている。上記ハードコート層の厚みは6500 nmで、波長 λ が380 nm、430 nm、550 nm、650 nm、780 nmのときの屈折率 n がそれぞれ1.51、1.50、1.50、1.52、1.55で、消衰係数 k はいずれの波長でも0となっている。上記第1の層($TiN_x(W)$)は、厚みが9.72 nmで、波長 $\lambda = 405$ nmのときの屈折率 n が2.50、

消衰係数 k が0.73で、 $\lambda=632.8\text{nm}$ のとき $n=1.155$ 、 $k=1.735$ となっている。また上記第2の層(SiO_2)は、厚みが 84.28nm 、波長 $\lambda=546\text{nm}$ のとき $n=1.45$ 、 $k=0$ となっている。

【0076】図15は、入射光波長 λ に対する反射率 R の関係を、例えば上記(4)式に基づいて求めた計算値であり、図16は、例えば上記(5)式に基づいて求めた計算値である。

【0077】また、図17は、上記条件で試作された2層の反射防止膜の波長 λ に対する反射率 R の実測値である。この図17によれば、上記 TiN_x にタングステンにドーピングした2層膜は、略 450nm から 650nm までの広域に亘る波長の光の反射を防止することが分かる。

【0078】膜厚を調整することにより、反射光は青が強調され、赤が減衰されることになる。このことは、この2層膜をCRTの反射防止膜として用いたとき、CRTディスプレイの反射光は、青あるいは紫を帯びた白になることが分かる。この色はCRTの反射色として好まれるものである。

【0079】以上のように構成することで、上記反射防止膜によれば、2層膜という簡単な構成で、導電性が高く、広い周波数帯域においても反射防止率が高い反射防止膜を提供することができるため、装着する光学基材、例えばCRTの表面からの静電気の防止や電磁波出力防止についての効力が向上する。

【0080】例えば、図18は、CRT51上に上記2層膜から成る反射防止膜を被着形成した例を示している。この図18において、CRT51の表示面のガラス板上にUV(紫外線)硬化レジン52を介してPETフィルム53が設けられ、このPETフィルム53上に、ハードコート層54を介して上記2層膜より成る反射防止膜55が被着形成されている。この反射防止膜55上には、汚染防止コート層56が必要に応じて被着形成されている。このような構造により、画面表面での反射光57を略々0にまで抑え、CRT内部からの電磁波58の放射を防止することができる。この場合、反射防止膜55の導電性を有する層を接地線59により電氣的に接地することにより、静電気の防止や電磁波シールド効果をより高めることができる。

【0081】なお、本実施形態では、PETに被着させた後、このPETをCRTを用いた表示装置の画面表面に密着させてCRTの表面の反射防止膜として用いる例を示したが、これに限定されることはなく、CRTの表面に直接被着させて使用してもよいし、他にはカメラのレンズ、コピー機械のプラテン(原稿台)、機器用のカバーガラス等の光学基材表面に用いてもよい。なお、上記反射防止膜をPETに一旦被着させてからこのPETを上記光学基材表面に密着させても、光学基材表面に直

接被着させても差し支えない。

【0082】また、本実施形態において、支持層としてPETを用いて、上記反射防止膜をPETに被着させて用いる例を挙げたが、これに限定されることはなく、ガラス性の支持層を用いてもよい。

【0083】また、本実施形態において、第1の層に導電性酸化物が添加された金属として、ITO/Au層を用いた例を示したが、これに限定されることはなく、他の導電性酸化物が添加された金属を用いてもよい。

【0084】また、本実施形態において、第2の層に、二酸化珪素(SiO_2)層を用いた例を示したが、こちらもこれに限定されることはなく、屈折率が2.0以下である例えば二フッ化マグネシウム(MgF_2 、屈折率 $n=1.38$)等を用いても、本発明の効果をj得ることはいうまでもない。

【0085】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の反射防止膜によれば、支持層に近い第1の層を光を吸収する導電性の材料から構成し、上記第1の層の外側に被着される第2の層を屈折率が2.0以下である材料から構成し、さらに、上記第1の層の短波長側の波長 λ_s における屈折率を n_s 、消衰係数を k_s とし、長波長側の波長 λ_l における屈折率を n_l 、消衰係数を k_l とすると、 n_s は n_l より大きくかつ k_s は k_l より小さくすることで、簡単な構成で、導電性が高く、広い周波数帯域においても反射防止率が高い反射防止膜を提供することができるため、装着する光学基材からの静電気の防止や電磁波出力防止に対する効力が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の反射防止膜の要部の構成を示す図である。

【図2】上記反射防止膜の第1の層の選出原理を説明するアドミッタンスダイアグラムの一例を示すグラフである。

【図3】従来の($\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$)反射防止膜のアドミッタンスダイアグラムを示すグラフである。

【図4】本発明の実施の形態となる($\text{ITO}/\text{Au}-\text{SiO}_2$)反射防止膜のアドミッタンスダイアグラムを示すグラフである。

【図5】上記反射防止膜の第1の層の屈折率あるいは消衰係数と波長との関係を示すグラフである。

【図6】本発明の実施の形態となる($\text{TiN}_x(\text{W})-\text{SiO}_2$)反射防止膜の波長 λ が 405nm のときのアドミッタンスダイアグラムを示すグラフである。

【図7】上記($\text{TiN}_x(\text{W})-\text{SiO}_2$)反射防止膜の波長 λ が 546nm のときのアドミッタンスダイアグラムを示すグラフである。

【図8】上記($\text{TiN}_x(\text{W})-\text{SiO}_2$)反射防止膜の波長 λ が 633nm のときのアドミッタンスダイアグラムを示すグラフである。

【図9】本発明の実施の形態となる($ZrN_xO_y-SiO_2$) 反射防止膜の波長 λ が405nmのときのアドミッタンスダイアグラムを示すグラフである。

【図10】上記($ZrN_xO_y-SiO_2$) 反射防止膜の波長 λ が633nmのときのアドミッタンスダイアグラムを示すグラフである。

【図11】本発明の実施の形態となる(TiN_x-SiO_2) 反射防止膜における反射率と波長との関係を計算値で求めたグラフである。

【図12】上記(TiN_x-SiO_2) 反射防止膜における透過率と波長との関係を計算値で求めたグラフである。

【図13】上記(TiN_x-SiO_2) 反射防止膜における反射率と波長との関係を実測値で求めたグラフである。

【図14】本発明の反射防止膜の反射率と、低域側の屈*

* 折率/消衰係数と高域側の屈折率/消衰係数との隔たりとの関係を説明するグラフである。

【図15】本発明の実施の形態となる($TiN_x(W)-SiO_2$) 反射防止膜における反射率と波長との関係を計算値で求めたグラフである。

【図16】上記($TiN_x(W)-SiO_2$) 反射防止膜における透過率と波長との関係を計算値で求めたグラフである。

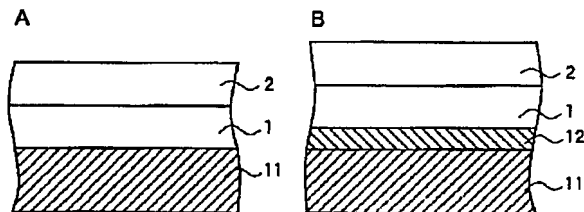
【図17】上記($TiN_x(W)-SiO_2$) 反射防止膜における反射率と波長との関係を実測値で求めたグラフである。

【図18】本発明の実施の形態となる反射防止膜の応用例を概略的に示す図である。

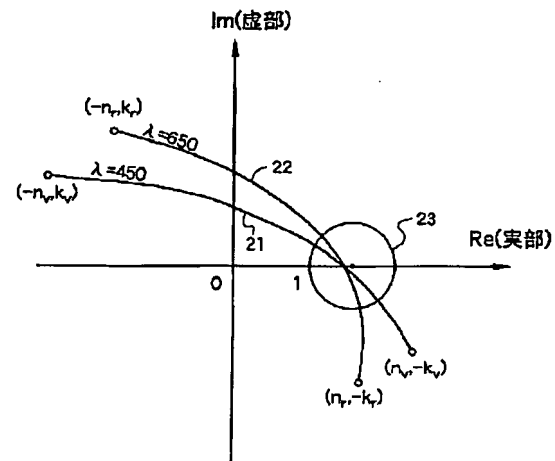
【符号の説明】

- 1 第1の層、 2 第2の層、 11 支持層、 12 ハードコート層

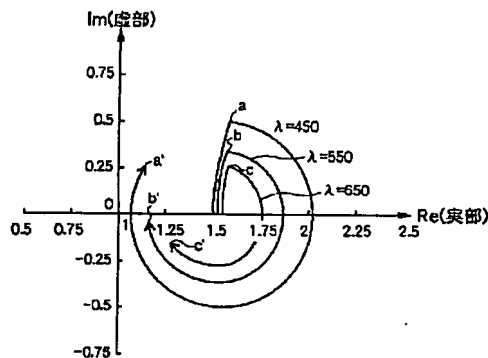
【図1】



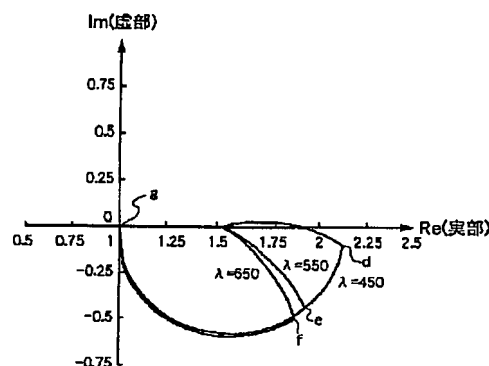
【図2】



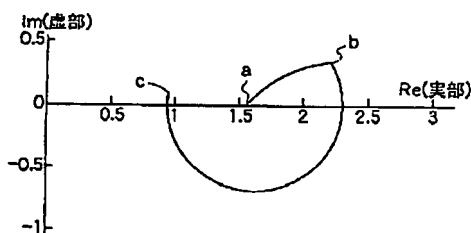
【図3】



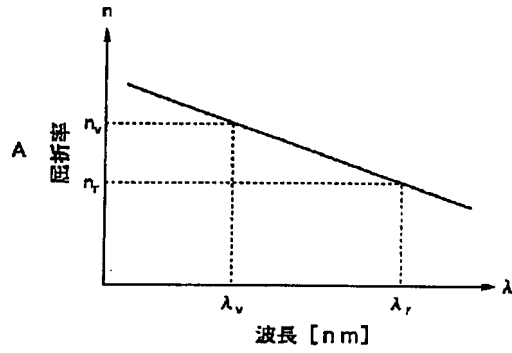
【図4】



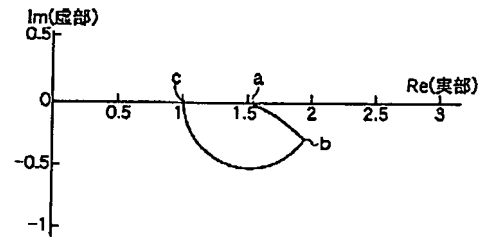
【図6】



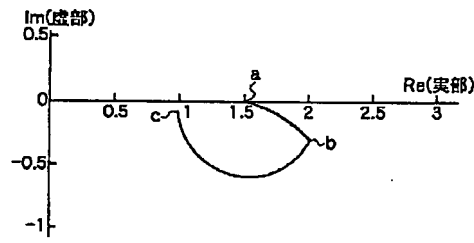
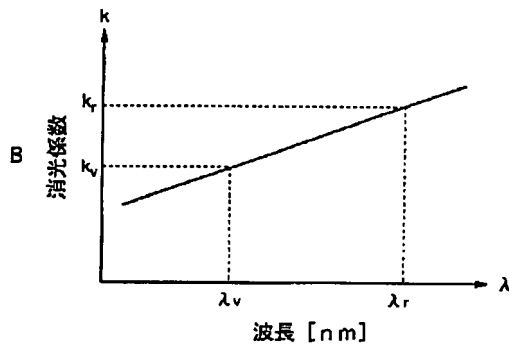
【図5】



【図7】

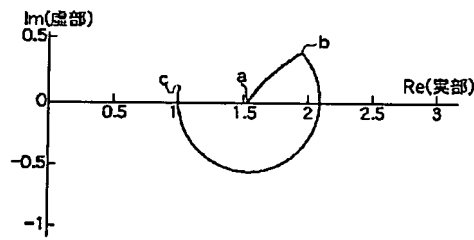
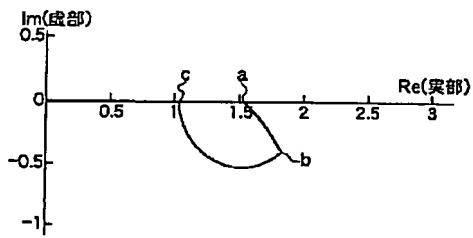


【図10】



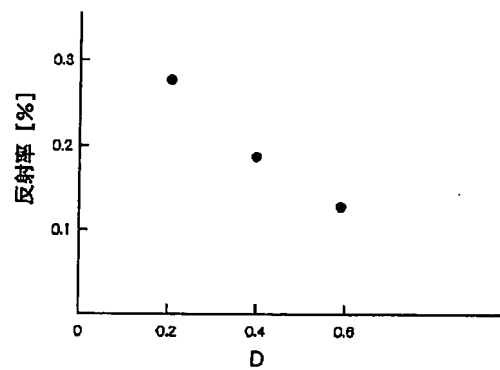
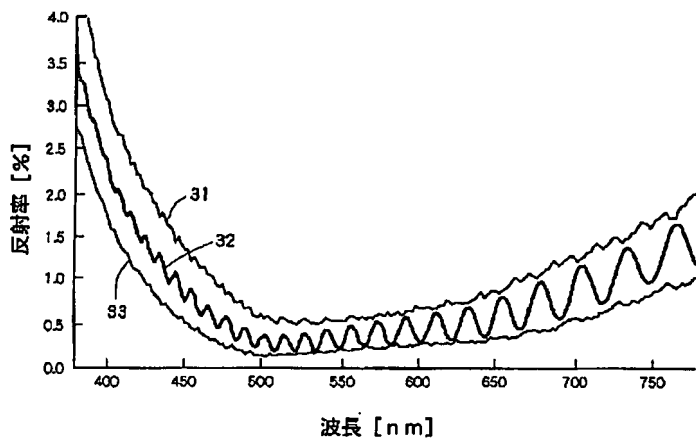
【図8】

【図9】

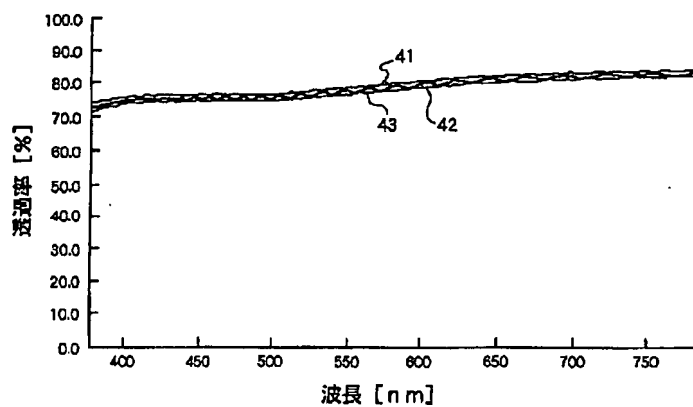


【図11】

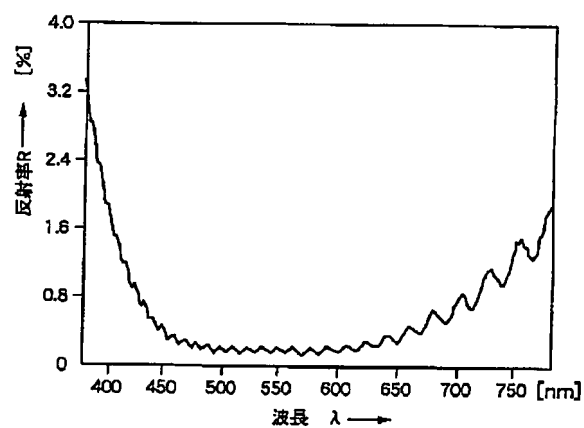
【図14】



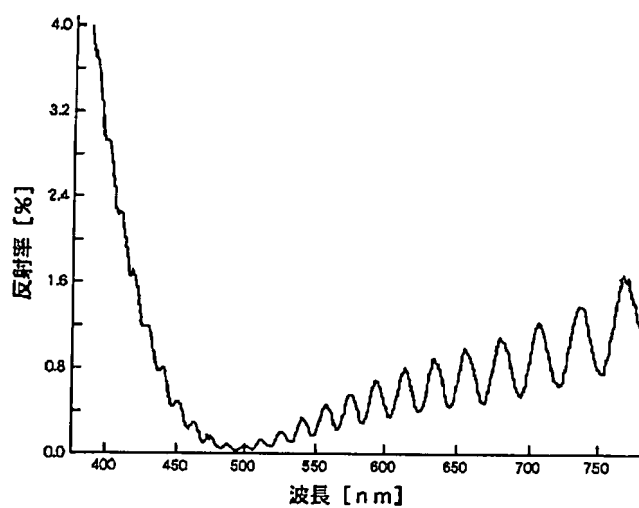
【図12】



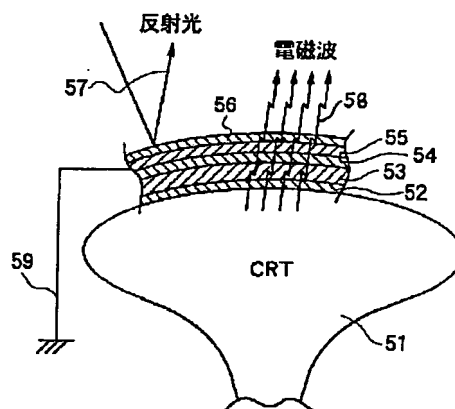
【図17】



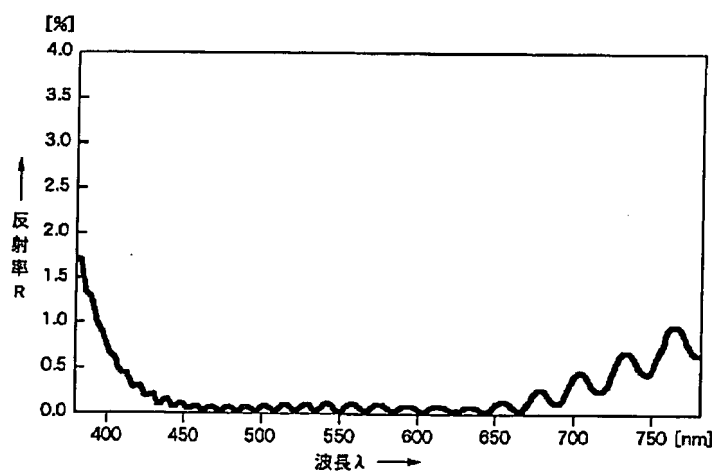
【図13】



【図18】



【図15】



【図16】

